

16-
66-

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

2 405 806

(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

A1

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

(21)

N° 78 29289

(54)

Procédé de fabrication d'une fibre optique en matières polymères.

(51)

Classification internationale (Int. Cl.²). B 29 D 11/00; G 02 B 5/14.

(22)

Date de dépôt 13 octobre 1978, à 15 h 13 mn.

(33) (32) (31)

Priorité revendiquée : *Demande de brevet déposée aux Etats-Unis d'Amérique le
14 octobre 1977, n. 842.166 aux noms de Henri Max Schleinitz et Paul Glenn Stephan.*

(41)

Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — «Listes» n. 19 du 11-5-1979.

(71)

Déposant : Société dite : E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY, résidant aux
Etats-Unis d'Amérique.

(72)

Invention de :

(73)

Titulaire : *Idem* (71)

(74)

Mandataire : Cabinet L. A. de Boisse.

La présente invention concerne un fibre optique qui comporte une âme de polymère et une gaine d'un polymère ayant un indice de réfraction inférieur à celui de l'âme.

Des fibres optiques sont bien connues dans la
5 technique pour transmission de lumière le long d'un filament par des réflexions internes multiples de la lumière. On prend grand soin de réduire au minimum les pertes de lumières dues à l'absorption et à la diffusion le long du filament, de manière que la lumière appliquée à une extrémité de la matière
10 filamenteuse optique soit transmise efficacement à l'extrémité opposée de la matière. La portion transmettant la lumière ou âme de la matière filamenteuse optique est entourée d'une gaine ayant un indice de réfraction inférieur à celui de l'âme, de manière que l'on obtienne une réflexion interne
15 totale tout le long du filament. On choisit normalement cette gaine de manière qu'elle soit transparente, car une gaine opaque a tendance à absorber ou à diffuser la lumière.

Une considération importante dans la formation de fibres optiques est la réduction au minimum de tout facteur
20 qui augmente l'atténuation de la lumière transmise dans une telle fibre.

Des fibres optiques qui sont constituées entièrement de verres inorganiques, ou qui comportent une âme de verre inorganique entourée par un polymère thermoplastique ou
25 thermodurcissable, ou qui sont constituées entièrement de polymère thermoplastique, sont bien connues dans la technique. Celles ayant des âmes de verre inorganique, spécialement des âmes de silice fondue, présentent une haute transmission de la lumière, c'est-à-dire une faible atténuation de la
30 lumière transmise, mais sont endommagées relativement facilement par rupture si elles sont courbées à un rayon de courbure trop petit ou maltraitées d'une autre manière; elles peuvent être protégées par utilisation d'une couche protectrice, mais cela augmente de manière indésirable le volume, le
35 poids et le prix de revient et néanmoins ne permet pas toujours que la fibre soit utilisée dans des cas où la flexion à un petit rayon de courbure est utile ou nécessaire. Les fibres entièrement en matière plastique ont moins tendance à se rompre, mais ont l'inconvénient qu'elles atténuent
40 plus fortement la lumière passant dans ces fibres. La présente

invention vise à améliorer la capacité des fibres optiques
entièrement en matière plastique de transmettre la lumière.
Elle concerne aussi un procédé pour préparer des polymères
de méthacrylate de méthyle de qualité supérieure qui sont
5 utilisables de manière prééminente pour le constituant âme de
fibres optiques.

Selon la présente invention, il est prévu un pro-
cédé perfectionné pour préparer une fibre optique constituée
essentiellement de hauts polymères organiques, cette fibre
10 étant constituée d'une âme et d'une gaine, l'âme étant formée
d'un premier polymère qui contient une proportion majeure
de mailles de méthacrylate de méthyle, qui comprend les
étapes selon lesquelles

(1) (a) on mélange dans un système fermé des
15 monomères vinyliques dont une proportion d'au moins 60 moles
% consiste en méthacrylate de méthyle, ces monomères conte-
nant de 0 à 10 parties par million de bisacétylène et de 0 à
500 parties par milliard d'ions de métaux de transition et
étant sensiblement exempts de matière en particules, avec un
20 initiateur de polymérisation radicalaire et un agent de
transfert de chaîne;

(b) on transfère ce mélange dans un système
fermé à un récipient de polymérisation et on ferme ce
récipient;

25 (2) on maintient le mélange sans surface libre
de liquide dans le récipient sous une pression de 7 à 25 kg/
cm², tout en, simultanément : maintenant la température du
mélange au-dessous de 70°C environ jusqu'à ce que la conver-
sion du polymère soit dilatométriquement complète à au
30 moins 60%, élevant la température à une vitesse convenable
pour atteindre une température de 90 à 100°C au moment où
la conversion en polymère est dilatométriquement complète à
au moins 95%, et continuant à élever la température approxima-
tivement à la même vitesse jusqu'à une température comprise
35 entre 115 et 140°C, maintenant la température dans cet inter-
valle pendant au moins une demi-heure et refroidissant pour
former une préforme solide du premier polymère;

(3) (a) on transfère cette préforme solide du
premier polymère au cylindre d'une boudin use à piston pr'vue
40 pour la recevoir;

(b) on fait avancer cette préforme solide dans le cylindre avec un piston de manière à l'introduire dans une zone chauffée, de façon que cette préforme soit ramollie seulement à son extrémité antérieure, et on extrude l'âme de la fibre, et

(c) on applique sur l'âme un deuxième polymère qui est sensiblement amorphe et qui a un indice de réfraction inférieur à celui du premier polymère, de manière à former la gaine de la fibre.

10 Aux dessins annexés :

La figure 1 représente schématiquement, pas à l'échelle, un appareil utilisable pour purifier du méthacrylate de méthyle et charger un récipient à polymérisation.

La figure 2 représente, en partie schématiquement
15 et en partie en coupe, pas à l'échelle, un appareil utilisable pour la préparation d'une fibre optique à partir d'une préforme de polymère.

Pour la préparation d'une fibre optique entièrement en matière plastique capable de bien transmettre la
20 lumière, il est important d'utiliser un monomère de qualité supérieure. A cet effet, il est important d'éliminer des monomères, spécialement de ceux à partir desquels l'âme de la fibre sera préparée, les substances qui, si elles étaient retenues, absorberaient ou diffuseraient la lumière introduite
25 dans la fibre optique formée.

Dans la présente invention, l'âme de la fibre est un copolymère contenant au moins 60 moles %, de préférence au moins 80 moles %, en particulier au moins 90 moles % de méthacrylate de méthyle, ou est un homopolymère poly(méthacrylate de méthyle). Comme constituant du copolymère, on peut
30 utiliser des comonomères tels que des esters acryliques, par exemple l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de propyle et l'acrylate de butyle; des esters méthacryliques, par exemple le méthacrylate de cyclohexyle, le méthacrylate
35 de benzyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de propyle et le méthacrylate de butyle; ou du styrène. Toutefois, il est préféré qu'au moins 90 moles % du polymère d'âme consiste en méthacrylate de méthyle, de manière qu'il y ait une haute transmission de la lumière. Les copolymères parti-
40 culièrement préférés sont ceux préparés à partir d'au moins

95 moles % de méthacrylate de méthyle et de 0 à 5 moles % d'acrylate de méthyle, d'acrylate d'éthyle ou de méthacrylate d'éthyle. Les copolymères sont préférés parce qu'ils ont une plus grande flexibilité et sont moins susceptibles de dépolymérisation thermique, par rapport à l'homopolymère de méthacrylate de méthyle.

Des monomères vinyliques partiellement ou complètement deutérés peuvent aussi être utilisés pour former des polymères pour des fibres optiques. Les fibres résultantes, comme leurs analogues non-deutérés, sont optiquement transparentes, les longueurs d'onde auxquelles une atténuation minimale de la lumière transmise se produit étant déplacées. Un monomère deutéré particulièrement utile est le méthacrylate de méthyle-d₈. La plus faible atténuation de lumière aux longueurs d'onde de transmission maximale est obtenue quand la quantité de liaisons C-H (à distinguer des liaisons C-D) dans le polymère d'âme est réduite au minimum. On obtient les meilleurs résultats en utilisant un monomère deutéré d'une telle pureté isotopique et des quantités telles d'initiateur et d'agent de transfert de chaîne que l'âme de la fibre optique contienne moins de 20 mg, de préférence moins de 10 mg et en particulier moins de 1 mg d'hydrogène (à distinguer du deutérium) par gramme de polymère, comme mesuré par résonance magnétique nucléaire à 60 MHz.

Il est important d'éliminer des monomères les impuretés qui absorbent la lumière des longueurs d'onde que la fibre optique est prévue pour transporter. On a trouvé que le méthacrylate de méthyle contient ordinairement du biacétyl et que la quantité de biacétyl doit être réduite à pas plus d'environ 10 ppm (parties par million), de préférence pas plus de 5 ppm. L'élimination des impuretés peut être effectuée par traitement à l'alumine, suivi de distillation.

Bien que n'importe quel type d'alumine puisse être utilisé, pour une élimination très efficace des impuretés, il est préféré d'utiliser de l'alumine basique et qu'elle soit d'une quantité d'activité 1. Ce traitement élimine complètement ou partiellement les composés ayant de l'hydrogène labile et les composés fortement polaires comme le biacétyl. Le traitement peut être effectué avant la distillation du monomère en plaçant l'alumine sur un filtre qui la retiendra et n

filtrant le monomère à travers l'alumine pour l'introduire directement dans le pôt de l'appareil de distillation. Cette opération est effectuée commodément sous une atmosphère d'azote.

5 Dans l'étape de distillation du méthacrylate de méthyle ou de l'autre monomère, seulement une coupe centrale de distillat est retenue pour la polymérisation, tandis que d'importantes fractions de tête et de queue sont mises de côté.

10 Un autre procédé de purification qui peut être utilisé est la chromatographie gaz-liquide de préparation. La distillation est une technique préférée et c'est à cette technique que l'on se référera dans la description détaillée ci-après.

15 Des ions de métaux de transition, spécialement ceux des éléments de la première série (c'est-à-dire des éléments d'un numéro atomique de 22 à 28) et du cuivre, du plomb, de l'aluminium, du silicium, du vanadium, du chrome, du manganèse, du fer et du nickel sont aussi des impuretés
20 nuisibles, parce qu'ils absorbent la lumière des longueurs d'onde que la fibre optique est destinée à conduire. La quantité de ces impuretés peut aussi être réduite commodément à des niveaux acceptables par distillation. Il est préféré que la quantité de ces impuretés ne soit pas supérieure à environ
25 500 ppm (parties par milliard), en particulier pas supérieure à 100 ppm au total pour tous les ions de ce genre présents.

Il est préféré aussi que toute matière en particules soit éliminée parce que ces particules absorbent et/ou diffusent la lumière. Dans la mesure possible, les monomères
30 (et les autres constituants de la charge de polymérisation) doivent être sensiblement exempts d'une telle matière en particules. Bien que des particules plus petites que 200 nm (0,2 μ) environ ne puissent pas être distinguées avec un microscope optique, en utilisant un intense faisceau de lumière
35 transversal dans un microscope optique, on observe des points de lumière dans une fibre optique non seulement aux particules qui sont plus grosses que 200 nm environ, mais aussi à des particules plus petites de grosseur indéterminée. Bien qu'il ne soit pas possible de déterminer avec précision
40 les grosseurs de ces particules, il est néanmoins important

d'éliminer les particules, quelle que soit leur grosseur, qui sont détectables par la lumière diffusée par la particule. Les particules de toutes grosseurs peuvent être éliminées efficacement par distillation des monomères, du moment que
5 la distillation est effectuée de manière qu'il n'y ait pas d'entraînement. Les meilleurs polymères (c'est-à-dire les plus purs) disponibles dans le commerce ont de l'ordre de 300 à 1000 particules par mm^3 et peuvent donner des fibres optiques avec des atténuations de lumière descendant
10 jusqu'à environ 500 dB/km et ayant au mieux un petit nombre de courtes longueurs à seulement 400 dB/km. Selon la présente invention, on prépare facilement des fibres optiques n'ayant pas plus de 100 particules par mm^3 . On arrive facilement aussi selon la présente invention à moins de 10 par-
15 ticules par mm^3 et on est arrivé au-dessous de 2 particules par mm^3 . En conséquence, à propos des monomères, l'expression "sensiblement exempts" doit être comprise comme signifiant que les monomères vinyliques mélangés ne contiennent pas plus d'environ 100 particules par mm^3 .

20 Tout comonomère utilisé pourrait être purifié d'une manière similaire, mais il n'est généralement pas nécessaire que cette purification soit aussi rigoureuse, spécialement quand la quantité utilisée est inférieure à 10 moles % du monomère total parce qu'il y a moins d'impuretés introduites
25 avec la plus petite quantité de monomère et que ces impuretés sont diluées lors du mélange des monomères.

Quand on utilise la distillation comme technique de purification, la distillation est conduite sous une pression faiblement positive d'un gaz inerte comme de l'argon,
30 de l'azote ou de l'hélium. Ainsi qu'il est connu dans la technique, pour empêcher la polymérisation du monomère dans la colonne de fractionnement, une solution concentrée d'inhibiteur de polymérisation dans le même monomère peut être introduite au sommet de la colonne pendant tout le
35 fractionnement.

La polymérisation est conduite avec utilisation d'un initiateur de polymérisation radicalaire soluble, ordinairement un initiateur du type azotique. Pour des raisons de commodité, le type et la concentration de l'initiateur
40 sont choisis de manière à donner une conversion en polymère

de 50% environ en 16 heures environ. Pour que l'on arrive à ce résultat, il est préféré d'utiliser un initiateur ayant une demi-vie à 60°C comprise entre 300 et 3000 minutes environ, de préférence de 1000 minutes environ. Le 2,2'-azo-bis-
5 (isobutyronitrile) est l'initiateur préféré parce qu'il est disponible dans un état de haute pureté et parce qu'il peut être manipulé sans danger. D'autres initiateurs ayant des demi-vies un peu plus longues ou un peu plus courtes, comme le 1,1'-azo-bis-(cyclohexanecarbonitrile) ou le 2,2'-
10 azo-bis(2,4-diméthylvaléronitrile) peuvent aussi être utilisés; pour ceux ayant des demi-vies plus longues, les températures des étapes de chauffage utilisées durant la polymérisation, spécialement la première étape, devront être plus élevées que quand on utilise le 2,2'-azo-bis(isobutyro-
15 nitrile), et/ou de plus grandes quantités peuvent être utilisées, et inversement, pour ceux ayant des demi-vies plus courtes, les températures des étapes de chauffage utilisées durant la polymérisation, spécialement la première étape, devront être plus basses, et/ou de plus petites
20 quantités peuvent être utilisées. Il sera évident pour l'homme de l'art que de nombreuses combinaisons d'initiateur, de concentration d'initiateur et de température de polymérisation peuvent être utilisées. Des combinaisons d'initiateurs ayant des demi-vies différentes peuvent aussi être
25 utilisées. L'initiateur et sa concentration seront choisis de manière qu'il en reste un peu pour les stades finals de chauffage de l'étape de polymérisation. On utilisera un initiateur d'une haute pureté de manière à introduire la plus petite quantité possible d'impureté dans le polymère
30 résultant.

Un agent de transfert de chaîne est inclus aussi dans le système de polymérisation. On peut utiliser des agents de transfert de chaîne tant mono- que multifonctionnels. Des exemples typiques comprennent le n-butyl mercaptan,
35 le lauryl mercaptan, l'acide mercaptoacétique, l'oxyde de 2,2'-dimercaptodiéthyle, l'éthylène bis(2-mercaptoacétate) couramment appelé glycol dimercaptoacétate (GDMA), l'éthylène bis(3-mercaptopropionate), le 1,1,1-triméthyloléthane tris(3-mercaptopropionate), le penta-érythritol tétrakis-
40 (3-mercaptopropionate). Pour des raisons qui ne sont pas

entièrement comprises, les agents préférés de transfert de chaîne sont ceux ayant des groupes mercaptan sur des atomes de carbone adjacents au groupe carbonyle d'un groupe fonctionnel carboxylique, c'est-à-dire du type décrit dans le
5 brevet des E.U.A. N° 3.154.600, et ayant une difonctionnalité mercaptan, parce que leur utilisation donne en général le polymère avec une plus haute conversion et donne une fibre optique ayant une plus haute transmission de la lumière par rapport à celles préparées avec d'autres agents de transfert
10 de chaîne. Il est préféré de purifier l'agent de transfert de chaîne, ce qui peut être effectué par distillation.

Les quantités d'initiateur et d'agent de transfert de chaîne sont choisies de manière à donner un polymère ayant une viscosité inhérente d'au moins environ 0,4 dl/g,
15 comme mesuré à 25°C sur une solution à 0,5% (en poids/volume) dans le chloroforme (c'est-à-dire 0,5 g de polymère dans 100 cm³ de solution). A des viscosités inhérentes de 0,38 dl/g ou moins, le polymère est plus cassant, tandis qu'à 0,4 dl/g et plus le polymère est d'une ténacité suffisante.
20 Bien que des polymères ayant des viscosités inhérentes aussi élevées que de 0,5 et 0,6 puissent être utilisés, ils sont difficiles à extruder parce qu'ils sont si visqueux aux températures utilisables pour l'extrusion sans dégradation du polymère qu'un équipement spécial pour service
25 sévère est nécessaire. Des polymères ayant une viscosité inhérente comprise entre 0,40 et 0,44 sont tenaces et n'exigent pas un équipement pour service sévère et ainsi sont préférés. De plus, il est difficile d'extruder le polymère de très forte viscosité en fibres ayant une surface lisse
30 exempte de fractures et très souvent le produit extrudé aura une surface fracturée qui cause directement une bien plus forte atténuation de la lumière transmise. Pour l'obtention d'une viscosité inhérente comprise dans l'intervalle préféré, des quantités appropriées de l'initiateur
35 de polymérisation et de l'agent de transfert de chaîne sont facilement déterminées empiriquement. L'initiateur de polymérisation est ordinairement utilisé à raison d'environ 0,001 à 0,005 mole %, par rapport au monomère total, et pour l'initiateur préféré de préférence à raison de 0,01
40 à 0,02 mole %, et l'agent de transfert de chaîne est ordinal-

rement utilisé à raison d'environ 0,1 à 0,5 mole %, par rapport au monomère total, et pour les agents de transfert de chaîne difonctionnels préférés de préférence à raison de 0,1 à 0,25 mole %.

5 On a trouvé important aussi de réduire au minimum la quantité de particules étrangères dans le polymère d'âme, parce qu'elles absorbent ou diffusent la lumière et ainsi augmentent l'atténuation de la lumière transmise dans la fibre. Le procédé préféré pour préparer les fibres optiques
10 selon la présente invention est donc conçu de façon que l'on atteigne ce but. Les transferts des diverses substances sont effectués dans toute la mesure possible dans un système fermé ou clos de façon que les matières purifiées ne soient pas recontaminées par la poussière, la saleté ou une matière
15 en particules d'un type quelconque. Les particules introduites par contamination accidentelle sont avantageusement éliminées quand la charge de polymérisation est transférée, au récipient de polymérisation. L'élimination des particules d'une grosseur supérieure à l'intervalle de 0,2 à 1,4 est
20 effectuée commodément à ce stade. Les particules peuvent être éliminées par filtration ou centrifugation. La filtration est préférée en raison de sa commodité.

On a trouvé utile d'utiliser pour la première phase du procédé, qui est la préparation du mélange à polymériser, une série d'appareils de réception et de récipients
25 reliés comme représenté schématiquement sur la figure 1, commençant par un appareil de distillation pour le constituant majeur du mélange à polymériser, le méthacrylate de méthyle, continuant par des récipients de retenue et de
30 mélange et se terminant par le récipient de polymérisation. Un arrangement successif commode commence par un ballon 1 d'appareil de distillation équipé d'une colonne 2 garnie, par exemple, d'hélices de verre et comportant un récipient de recueil 3 gradué en volume qui est relié à un récipient
35 de mélange 4 par une canalisation équipée d'un robinet d'arrêt exempt de graisse ou d'un autre type de vanne sans graisse 5. Le récipient de mélange 4 est équipé d'un agitateur 6 entraîné magnétiquement et d'un orifice d'entrée 7 qui est fermé par un bouchon à serum 8 et un robinet d'arrêt
40 9, et est relié à un filtre microporeux 10 par une canali-

sation qui est équipée d'un robinet d'arrêt exempt de graisse 11 ou d'un autre type de vanne sans graisse. Bien que dans l'arrangement représenté le monomère distillé soit introduit dans le récipient de mélange 4 par l'orifice d'entrée 7, d'autres arrangements sont possibles aussi dans lesquels le monomère est transféré du récipient de recueil 3 au récipient 4 par une canalisation séparée de l'orifice d'entrée 7. Le filtre 10 est d'un type connu qui est inerte envers tous les constituants du mélange à polymériser, comme en polytétrafluoroéthylène, supporté sur une plaque de métal poreux. La grosseur des pores du filtre peut aller de 1 micron à des grosseurs plus petites de l'ordre d'un vingtième de la longueur d'onde de la lumière à conduire par la fibre optique et est comprise de préférence entre 0,2 et 1 micron. Le filtre 10 à son tour est relié par une canalisation 29 au récipient de polymérisation 12. Une atmosphère inerte, comme d'argon, d'hélium ou d'azote, est maintenue dans tout l'ensemble de l'appareil par introduction par des entrées pour gaz 13 et 14, et son débit est contrôlé et dirigé par les divers robinets d'arrêt 15, 16, 17 et autres représentés. Les divers éléments de l'appareil peuvent être constitués d'unités plus petites reliées par des joints en verre rodé, des bagues d'étanchéité ou d'autres moyens connus non représentés.

Selon le mode opératoire utilisé, du méthacrylate de méthyle est introduit dans le ballon 1 d'appareil à distiller à travers un récipient de filtration 18 qui contient un élément filtrant 19 supportant un lit d'alumine 20. Après que le ballon ait été chargé, le robinet d'arrêt 21 est fermé. La colonne garnie 2, la tête 22 d'appareil de distillation, le condenseur 23 et la vanne à pointeau 24 fonctionnent de manière connue pour régler le prélèvement de distillat. Un inhibiteur de polymérisation est introduit à partir d'un réservoir à liquide 25 et son débit est réglé par le robinet d'arrêt 26.

Une fraction de tête à éliminer est évacuée par la sortie 27 commandée par le robinet d'arrêt 28. La fraction centrale de distillat désirée est recueillie dans le récipient de recueil 3. Une première portion de méthacrylate de méthyle distillé est transférée par la canalisa-

- tion de jonction du récipient de recueil au récipient de mélange 4. Séparément, on prépare une solution de l'initiateur de polymérisation et de l'agent de transfert de chaîne désirés dans les quantités désirées dans le comonomère ou,
- 5 si on n'utilise pas de comonomère, dans une petite quantité mesurée de méthacrylate de méthyle purifié séparément; cette solution est introduite dans le récipient de mélange par l'orifice d'entrée 7 à l'aide d'une seringue hypodermique introduite à travers le bouchon à serum 8 et le robinet
- 10 d'arrêt 9. Une deuxième portion de méthacrylate de méthyle distillé est transférée par la canalisation de jonction du récipient de recueil de distillation 3 au récipient de mélange 4. La raison pour laquelle on réserve une partie du méthacrylate de méthyle pour l'addition finale au récipient
- 15 de mélange est le lavage de toutes traces des constituants mineurs du mélange à polymériser, à savoir le comonomère, l'initiateur de polymérisation et l'agent de transfert de chaîne, de l'orifice d'entrée 7 dans le récipient de mélange 4; la perte d'une partie des constituants mineurs par adhérence
- 20 dans l'orifice d'entrée conduirait à un degré plus élevé d'absence d'uniformité du polymère résultant lors de polymérisations conduites successivement, par rapport à la perte d'une trace du constituant majeur, le méthacrylate de méthyle, dans l'orifice d'entrée. Les matières combinées
- 25 sont soigneusement mélangées avec l'agitateur magnétique 6 de manière que l'homogénéité soit assurée. Le mélange est ensuite passé à travers le filtre 10 et dans le récipient de polymérisation 12.

- On a maintenant trouvé avantageux de réduire au
- 30 minimum l'exposition du polymère d'âme à toute circonstance ou condition qui conduirait à une dégradation du polymère comme par la chaleur ou par une contrainte de cisaillement, la formation de bulles ou l'introduction d'une matière
- quelconque en particules solides. En conséquence, les opérations de polymérisation et d'extrusion ont été conçues de
- 35 manière à réduire au minimum tant l'exposition du polymère à des conditions défavorables que le contact du polymère avec toute autre matière ou surface, durant les étapes de manipulation restantes. A cet effet, l'extrusion par piston
- 40 d'un bloc solide de polymère est utilisée pour l'extrusion

de l'âme de la fibre, dans la mesure où l'utilisation d'une boudineuse à vis, qui entraîne un contact important du polymère avec des surfaces métalliques, peut conduire à une contamination par des particules étrangères, à un chauffage important, à une contrainte de cisaillement, avec dégradation possible du polymère et introduction de bulles. En conséquence, selon la présente invention, le polymère est préparé à l'état d'une préforme convenable pour le cylindre de la boudineuse à piston à utiliser dans la préparation de l'âme de la fibre optique.

Le récipient de polymérisation 12 est ainsi d'une forme convenable pour donner la préforme de polymère désirée. En raison de la manière dont fonctionne une boudineuse à piston, la préforme aura habituellement la forme d'un jonc. Bien que des joncs de diverses formes de section puissent être utilisés, une section circulaire est particulièrement appropriée, parce que la forme de section la plus commode pour la fabrication du récipient de polymérisation et du cylindre de la boudineuse est une forme circulaire. De plus, des joncs de polymère qui sont cylindriques sont préférés parce que de tels joncs conduisent à une uniformité maximale durant l'extrusion et ainsi à une âme de fibre optique ayant des propriétés plus uniformes. Le récipient de polymérisation 12 est fabriqué en un métal d'une épaisseur suffisante pour résister à la pression à utiliser durant la polymérisation, typiquement une pression comprise entre 7 et 25 kg/cm². Des matériaux de construction utilisables comprennent les aciers inoxydables. De manière à empêcher la contamination du polymère par des ions de métaux de transition même dans une mesure s'exprimant en parties par milliard, il est préféré de revêtir la cavité du récipient à polymérisation avec un métal inerte comme de l'or ou du chrome. Le récipient à polymérisation 12 est fermé à son extrémité inférieure par un piston 30 comportant un joint. Après le transfert du mélange à polymériser du récipient de mélange 4 à travers le filtre 10 et par la canalisation 29 au récipient à polymérisation 12, le récipient à polymérisation 12 est séparé du système fermé ou clos décrit ci-dessus par enlèvement du bouchon 31 et est immédiatement fermé par un piston (non représenté) qui est

semblable au piston 30 et qui se loge dans sa cavité cylindrique. La fermeture avec le piston est effectuée sans retard de manière à éviter la contamination par la poussière ou toute substance étrangère par exposition à l'atmosphère.

5 Le joint de chaque piston est fabriqué en une matière qui est inerte envers tous les constituants du mélange à polymériser aux températures utilisées, comme du polytétrafluoroéthylène, afin d'empêcher une contamination du mélange à polymériser et du polymère résultant.

10 La polymérisation doit être effectuée sans qu'aucun espace libre pour gaz soit présent dans le récipient à polymérisation. La présence de gaz dans un tel espace a pour résultat que du gaz est présent dans la préforme de polymère, tant à l'état dissous que sous la forme de bulles, ce qui

15 conduit à une âme extrudée qui contient des bulles ou des cavités et ainsi atténue la lumière transmise plus qu'une âme sans bulles ou cavités. Pour que le mélange à polymériser n'ait pas de surface libre de liquide durant la polymérisation, diverses techniques peuvent être utilisées pour exclure

20 du récipient tout espace libre pour gaz. Une technique appropriée consiste à fabriquer le récipient à polymérisation 12 avec un trou de purge 32 de petit diamètre (typiquement moins de 1 mm) situé à une courte distance de l'extrémité ouverte du récipient. Le récipient est rempli du mélange à

25 polymériser jusqu'au-dessus du trou de purge et le piston de fermeture est mis en place et poussé dans la cavité jusqu'à ce que tout le gaz libre et le liquide en excès soient chassés par le trou de purge et que le piston enferme le liquide dans la majeure partie de la cavité de manière
30 qu'il soit isolé du trou de purge. Il n'y a pas de danger de perte de matière par le trou de purge durant la polymérisation, étant donné que le mélange prend un volume plus petit durant la polymérisation, comme on l'expliquera plus en détail ci-après.

35 La polymérisation est conduite sous pression, commodément entre 7 et 25 kg/cm², de manière à empêcher la vaporisation de monomère et la formation résultante de bulles ou de cavités dans la préforme de polymère, pour des raisons similaires à celles indiquées dans le paragraphe
40 précédent. On maintient la pression en appliquant une force

contre les pistons obturateurs pendant toute la réaction avec une presse.

Le maintien sous pression du mélange en cours de polymérisation fournit aussi un moyen de suivre la progression de la polymérisation, cette information étant utilisée durant le cours de la polymérisation pour déterminer le programme de chauffage utilisé. En maintenant le mélange en cours de polymérisation sous pression, il est possible de suivre le cours de la polymérisation dilatométriquement, c'est-à-dire en observant la variation de volume du mélange. Comme indiqué ci-dessus, le mélange prend un plus petit volume quand il se polymérise, le polymère occupant un volume d'environ 80% de celui des monomères. On peut suivre le cours de la polymérisation, par exemple, en plaçant un repère sur la tige utilisée pour transmettre la force à l'un des pistons obturateurs à une position telle qu'il restera visible à l'extérieur de la cavité du récipient à polymérisation pendant toute la polymérisation et en suivant son changement de position avec un cathétomètre. D'après le volume initial des corps en réaction utilisés, le volume final du polymère à préparer comme déterminé si nécessaire par des essais préliminaires et la position initiale du repère, il est simple d'estimer à quel endroit se trouvera le repère quand la polymérisation aura progressé jusqu'à un pourcentage donné quelconque d'achèvement. On doit conserver présent à l'esprit, toutefois, le fait qu'en raison des coefficients thermiques de dilatation différents du récipient à polymérisation et du mélange qu'il contient et du chauffage progressif à des températures plus élevées durant le cours de la réaction, les mesures du cathétomètre peuvent ne pas fournir une indication directe de la conversion en polymère, sauf si des corrections sont appliquées, et peuvent différer de jusqu'à quelques unités pour cent des résultats obtenus dans des conditions constantes. On a trouvé dans la pratique que les lectures finales au cathétomètre indiquent presque toujours une contraction apparente en volume supérieure à 100% et allant quelquefois jusqu'à 102% de celle prévisible. La détermination ultérieure du monomère résiduel n'ayant pas réagi dans le polymère effectuée dans ces essais indique la présence d'une petite quantité variable de monomère

n'ayant pas réagi. Pour les buts de la présente invention, la polymérisation doit être complète à au moins 98%, de préférence 99%. Typiquement, des conversions en polymère de 99,1 à 99,3% peuvent être obtenues couramment dans la présente

5 invention.

Le mélange en cours de polymérisation est chauffé avec précaution et progressivement à des températures plus élevées de manière qu'on arrive à une conversion en polymère d'au moins 98%, mais à empêcher le développement d'une

10 réaction incontrôlée ou "qui s'emballe", ce qui conduirait à un produit thermiquement dégradé. Le mélange est d'abord maintenu au-dessous de 70°C environ, de préférence entre 55 et 70°C environ, jusqu'à ce que le degré de conversion en polymère soit d'au moins 60%, de préférence de 65 à 75%. On

15 chauffe ensuite le mélange de manière à élever sa température à une vitesse convenable pour arriver à 90 à 100°C au moment où le degré de conversion du polymère est d'au moins 95%. Un chauffage de manière à élever la température à peu près à la même vitesse est continué jusqu'à ce qu'une

20 température comprise entre 115 et 140°C environ, de préférence entre 125 et 135°C soit atteinte et finalement une température comprise dans le même intervalle est maintenue pendant au moins une demi-heure, de préférence au moins une heure. Le polymère résultant est ensuite refroidi. Une pres-

25 sion comprise entre 7 et 25 kg/cm² est maintenue durant le programme entier de chauffage. La pression est relâchée seulement après que la température du polymère soit tombée au-dessous de 100°C, ce qui est le point d'ébullition du méthacrylate de méthyle, de manière à empêcher la formation

30 de bulles par des traces de monomère résiduel.

Suivant le diamètre de la cavité du récipient à polymérisation et ainsi le diamètre de la préforme de polymère à préparer, la vitesse particulière de chauffage variera dans une certaine mesure, mais les conditions seront toujours

35 conformes au programme du paragraphe précédent. Par exemple, quand le diamètre est de 28,7 mm, après qu'on a atteint une conversion en polymère d'au moins 60% au-dessous d'une température de 70°C, on chauffe le mélange de manière à élever la température à une vitesse de 35 à 45°C par heure

40 jusqu'à ce qu'une température de 115 à 140°C soit atteinte,

laquelle vitesse entraînera une conversion en polymère d'au moins 95% quand une température de 90 à 100°C sera atteinte. Pour de plus petits diamètres, on peut utiliser la même ou une plus grande vitesse d'élévation de température. Pour
5 de plus grands diamètres, une plus petite vitesse d'élévation de température est nécessaire.

La préforme de polymère est ensuite transférée du récipient à polymérisation 12 dans le cylindre 52 d'une boudineuse à piston 51 représentée sur la figure 2. Comme
10 indiqué ci-dessus, la préforme est fabriquée à une forme qui correspond étroitement à celle du cylindre 52 de la boudineuse à piston. Le diamètre intérieur du cylindre de la boudineuse est commodément légèrement plus grand que le diamètre intérieur du récipient à polymérisation. Durant le transfert,
15 la préforme ne doit pas être manipulée ni rester exposée à l'atmosphère dans une mesure excessive, de façon à réduire au minimum la contamination de la préforme par la poussière, les huiles de la peau, etc.. Il est préférable de transférer la préforme sans la toucher, mais si une manipulation est
20 nécessaire, on portera des gants non pelucheux. S'il doit s'écouler un laps de temps quelconque entre la fabrication de la préforme de polymère et son extrusion, il est préférable de conserver la préforme en la maintenant dans le récipient à polymérisation ou en la plaçant dans le cylindre d'extrusion.
25 Si on le désire, toutefois, elle peut être conservée dans un récipient intermédiaire tel qu'un sac en matière plastique propre, mais on doit prendre soin de choisir un sac en matière plastique qui ne contient aucun agent de glissement ou apprêt sur sa surface.

30 On extrude ensuite la préforme en faisant avancer la préforme dans le cylindre 52 au moyen d'un piston 53 vers un orifice d'extrusion 54 dans lequel le polymère est refoulé pour former l'âme de la fibre. Le piston peut être du type à vitesse constante ou du type à contrainte constante, ce
35 dernier étant utilisé en combinaison avec une pompe doseuse pour masses fondues telle qu'une pompe à engrenages. Le piston à vitesse constante est préféré parce que son utilisation n'exige pas une pompe doseuse pour masses fondues, l'utilisation d'une telle pompe introduisant une possibilité
40 éventuelle de contaminer le polymère par des particules

étrangères.

Il est avantageux d'effectuer l'extrusion par piston sans fusion de la préforme complète en même temps. Le cylindre d'extrusion 52 est chauffé seulement à son extré-
5 mité antérieure par des éléments chauffants 55, 55' de manière que le polymère soit ramolli juste avant d'être refoulé dans l'orifice d'extrusion 54. Immédiatement derrière la zone chauffée du cylindre, des serpentins de refroidissement 56, 56' sont de préférence installés de façon à empêcher
10 la conduction de chaleur le long du cylindre 52 et le chauffage résultant du polymère plus loin que l'orifice. En opérant de cette manière, il en résulte le réchauffage du polymère pendant le temps minimal nécessaire pour l'extruder sous la forme de fibre et en conséquence on réduit au
15 minimum le risque de dégradation thermique du polymère en substances qui réduiraient la transparence optique de la fibre.

Les températures utilisées pour l'extrusion varieront un peu avec la composition du polymère, mais pour
20 les polymères de méthacrylate de méthyle décrits ci-dessus, la température de la tête de filage 57 sera comprise ordinairement entre 200 et 240°C environ et la température sera comprise entre 220 et 280°C environ à l'extrémité antérieure du cylindre où la préforme est ramollie. Pour
25 les copolymères préférés qui contiennent jusqu'à 5% de comonomère comme spécifié ci-dessus, les températures préférées sont comprises entre 210 et 220°C à la tête de filage et entre 240 et 250°C à l'extrémité antérieure du cylindre.

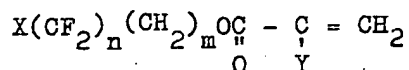
30 La gaine de la fibre optique peut être appliquée sur l'âme par diverses techniques. Ces techniques comprennent la co-extrusion et le revêtement en solution, ces techniques étant toutes deux bien connues de l'homme de l'art. Par co-extrusion, on désigne une opération dans laquelle
35 les polymères tant d'âme que de gaine sont introduits dans le même orifice 59 à travers la plaque de filière 58 pour extrusion d'une fibre composite 60 dans laquelle le polymère d'âme est complètement entouré par une couche mince sensiblement uniforme du polymère de gaine. La co-extrusion
40 est la technique préférée pour la préparation des fibres

optiques selon la présente invention. Le revêtement en solution, toutefois, est aussi une technique pratique et, si on l'utilise, ce doit être sous la forme d'une étape opératoire en ligne juste après l'extrusion de l'âme de manière à réduire au minimum le risque de contamination de l'âme par une matière quelconque, comme des particules de poussière ou de saleté.

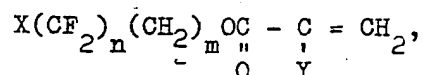
La tête de filage 57 est d'un type connu comme décrit dans le brevet des E.U.A. N° 3.992.499, spécialement du type représenté dans la partie gauche de la figure 1 de ce brevet. La tête de filage 57 comporte une plaque de filière 58 et une plaque doseuse 65 dans un corps 66. Le polymère d'âme est conduit de l'orifice 54 de la boudineuse à piston 51 à la tête de filage 57 par la canalisation 61 et est représenté sous la forme d'un courant 68 de polymère d'âme fondu. Le polymère de gaine est introduit à partir du réservoir 62 dans une boudineuse à vis classique 63 et introduit en quantité dosée par la pompe doseuse pour masse fondue 64 dans la tête de filage 57 et est représenté sous la forme d'un courant 69 de polymère de gaine fondu.

Le polymère de gaine appliqué sur l'âme est optiquement transparent et a un indice de réfraction inférieur d'au moins 0,1% à celui de l'âme, de préférence inférieur d'au moins 1% et en particulier inférieur d'au moins 5%.

Des exemples de matières utilisables comme gaine comprennent celles décrites dans le brevet britannique N° 1 037 498 telles que des polymères et interpolymères de fluorure de vinyle, de fluorure de vinylidène, de tétrafluoroéthylène, d'hexafluoropropylène, d'oxyde de trifluorométhyle et de trifluorovinyle, d'oxyde de perfluoropropyle et de trifluorovinyle et d'esters fluorés d'acides acrylique ou méthacrylique ayant la structure



où X est choisi parmi F, H et Cl et n est un nombre entier de 2 à 10, m est un nombre entier de 1 à 6 et Y est CH_3 ou H, et leurs copolymères avec des esters des acides acrylique et méthacrylique avec des alcools inférieurs comme le méthanol et l'éthanol. Des copolymères de



où X, Y, m et n sont tels que définis ci-dessus avec les esters de méthyle et d'éthyle des acides acrylique et méthacrylique et qui sont sensiblement amorphes constituent une

classe préféré de polymères.

Des polymères fluorés qui contiennent des chaînes latérales pendantes contenant des groupes sulfonyle comme décrit dans le brevet des E.U.A. N° 3.849.243 et des élastomères contenant du fluor comme ceux décrits dans les brevets des E.U.A. N° 2.968.649 et 3.051.677 peuvent aussi être utilisés. D'autres comprennent des copolymères de tétrafluoroéthylène avec d'autres monomères comme l'hexafluoropropylène et un oxyde de perfluoroalcoyle et de perfluorovinyle comme décrit dans les brevets des E.U.A.

N° 2.946.763 et 3.132.123. Des copolymères modifiés et non-modifiés de tétrafluoroéthylène et d'éthylène comme décrit dans le brevet des E.U.A. N° 2.468.664 peuvent aussi être utilisés.

Des polymères de gaine qui ne sont pas cristallins, c'est-à-dire qui sont sensiblement amorphes, sont préférés, parce que des fibres optiques revêtues d'un polymère cristallin ont tendance à avoir de plus fortes atténuations de la lumière transmise que celles revêtues d'un polymère amorphe. Des fibres optiques revêtues d'un polymère cristallin ont toutefois une utilité, en particulier quand on a besoin seulement d'une courte longueur de fibre optique ou de câble. Quand la fibre optique ou le câble doivent être utilisés en courtes longueurs et soumis à des températures élevées, l'âme et la gaine doivent être des polymères qui ne se ramollissent pas à ces températures élevées, et de nombreux polymères utilisables dans ce cas ont tendance à être cristallins. Quand un polymère cristallin est utilisé comme gaine, toutefois, on obtient les meilleurs résultats (c'est-à-dire la plus faible atténuation de lumière transmise) quand la fibre optique est formée dans des conditions telles que la gaine de polymère ait la plus grande transparence pouvant être obtenue par trempe rapide après l'extrusion du polymère.

Que la fibre soit formée par co-extrusion ou par extrusion de l'âme suivie de l'application de la gaine par revêtement en solution, le diamètre de l'orifice d'extrusion 59 peut varier, suivant le diamètre désiré de la fibre et le degré de réduction de l'épaisseur par étirage. La fibre est étirée immédiatement après sa sortie de la tête de filage et tandis qu'elle est encore dans un état ramolli par la chaleur de manière à produire une orientation moléculaire en vue de donner de la ténacité à la fibre. Le taux d'étirage machine est le rapport de la surface de section de l'orifice de filière à la surface de section de la fibre optique si elle est formée par co-extrusion ou à la surface de section de l'âme de la fibre optique si elle est formée par revêtement en solution.

Le diamètre de l'âme de la fibre optique peut varier de constructions relativement fines à des constructions relativement épaisses. Une plage appropriée de diamètres va de 50 à 500 microns. Si la source lumineuse est grande, par exemple si c'est une LED (diode émettant de la lumière), une âme épaisse présente l'avantage de pouvoir capturer une plus forte proportion de lumière incidente, mais présente l'inconvénient d'avoir un plus grand rayon de courbure minimal. Si la source lumineuse est petite, par exemple un laser, une âme relativement fine est utilisable pour capturer la lumière incidente et a l'avantage d'un plus petit rayon de courbure minimal.

Comme la matière de la gaine réfléchit la lumière avançant dans l'âme, l'épaisseur de la gaine n'est généralement pas critique, du moment que son épaisseur représente au moins plusieurs fois la longueur d'onde de la lumière à transmettre. Un exemple d'un intervalle approprié d'épaisseur de la gaine est celui de 5 à 50 microns, de préférence de 10 à 20 microns.

La vitesse linéaire après l'extrusion peut varier entre de larges limites, suivant la capacité de l'équipement utilisé. Des vitesses linéaires de 15 à 90 m/min sont typiques, mais des vitesses plus grandes et plus petites peuvent aussi être utilisées. Des vitesses comprises entre 35 et 60 m/min donnent des résultats très satisfaisants. Un courant d'air transversal envoyé par des moyens non

représentés peut être utilisé pour refroidir brusquement la fibre fraîchement extrudée; des vitesses du courant d'air de 3 à 15 cm/s sont utilisables. La fibre optique étirée est enroulée sur un tambour 67.

5 Les fibres optiques selon la présente invention ont de remarquablement faibles atténuations de la lumière transmise. Des fibres optiques ayant des atténuations de moins de 400 dB/km (décibels par kilomètre) à 656 nm sont produites couramment selon la présente invention et des
10 atténuations de moins de 300 dB/km, par exemple de 274 dB/km, ont été obtenues.

Dans les exemples non-limitatifs ci-après, tous les points d'ébullition indiqués sont non-corrigés.

L'atténuation de la lumière transmise est mesurée
15 comme décrit par E.A.J. Marcatili, "Factors Affecting Practical Attenuation and Dispersion Measurements", Optical Fiber Transmission II, Technical Digest, Optical Society of America, 1977, article TuE1. Pour les mesures rapportées ici, la source lumineuse est une lampe de projecteur
20 tungstène-halogène (à incandescence) alimentée en courant continu stabilisé en intensité et la longueur d'onde utilisée est sélectionnée avec un filtre interférentiel ayant une longueur d'onde de pic de 656,3 nm, une largeur de bande de 10 nm, une transmission minimale de 50% et une transmis-
25 sion moyenne des bandes latérales de 10^{-4} , spécifiquement un filtre interférentiel Ealing-IRI 26-9357 (catalogue 76-77). L'extrémité d'entrée de la fibre est placée sur le cercle de moindre confusion de la source. De nombreuses expériences indiquent que le logarithme décimal de la puissance est
30 en relation linéaire avec la longueur et que donc pour les applications pratiques la transmission s'effectue en régime permanent.

EXEMPLE 1 :

A. Purification de glycol dimercapto acétate (GDMA)

35 Dans un ballon à fond rond de 200 cm³, on introduit 100 cm³ de glycol dimercapto acétate (Evans Chemetics, Inc., indiqué comme étant d'une pureté de 96,6%). On effectue la distillation dans une colonne de Vigreux de 20 cm. Une fraction de tête de 20 cm³ est recueillie à une
40 pression absolue de 0,28 à 0,2 mm de Hg à des températures

de condensation de 80 à 118°C et on s'en débarrasse. Une fraction de 60 cm³ pour utilisation dans des essais de polymérisation est recueillie à une pression absolue de 0,18 à 0,12 mm de Hg à des températures de condensation de 115-122°C.

- 5 L'analyse par chromatographie gaz-liquide indique une pureté de 99%.

B. Purification d'acrylate d'éthyle (EA)

On laisse écouler par gravité 400 cm³ d'acrylate d'éthyle (Rohm and Haas) à travers un lit de 38 mm de diamètre et de 10 cm de hauteur d'alumine basique, qualité d'activité 1 (alumine Woelm B, Akt. 1; Woelm Pharma GmbH and Co. D-3440 Escheweg) dans un ballon de 500 cm³ à fond rond contenant environ 0,5 g de N,N'-diphénylparaphénylène diamine (DPPD) comme inhibiteur de polymérisation. Le ballon est
15 équipé d'une colonne de 15 mm de diamètre x 45 cm garnie d'hélices en verre et d'une tête de distillation. La distillation est conduite sous la pression atmosphérique. On se débarrasse d'environ 115 cm³ de fraction de tête à des températures du ballon allant jusqu'à 101°C. 200 cm³ de comonomère de qualité pour polymérisation sont recueillis à des
20 températures de ballon comprises entre 100,5 et 101,5°C. L'analyse par chromatographie gaz-liquide indique une pureté dépassant 99%.

C. Purification de méthacrylate de méthyle (MMA)

25 On laisse couler par gravité une charge de 1650 cm³ de monomère méthacrylate de méthyle (Du Pont Type H112, qui contient de l'inhibiteur hydroquinone) à travers un lit de 90 mm de diamètre et de 8 cm de hauteur d'alumine basique dans un ballon de 2 litres à fond rond contenant 0,5 g
30 d'inhibiteur DPPD. Le monomère est distillé dans une colonne de 25 mm de diamètre et de 56 cm de hauteur garnie d'hélices en verre avec un taux élevé de reflux. On recueille une fraction de tête de 400 cm³ à des températures de condensation allant jusqu'à 101°C à la pression atmosphérique
35 et on s'en débarrasse; on refroidit l'appareil de distillation et on le remplit d'argon filtré. Le lendemain, on recueille une fraction de tête supplémentaire de 100 cm³ et on s'en débarrasse et une fraction de produit de 550 cm³ est recueillie dans une ampoule à robinet remplie d'argon
40 à 1,67 cm³/min à une température de condensation de 101°C

sous la pression atmosphérique. On mélange le MMA dans le récipient de recueil 3 de la figure 1 avec un aimant entraîné magnétiquement (non représenté sur la figure 1) revêtu de polytétrafluoroéthylène (PTFE).

5 On décharge environ 260 cm^3 du MMA de l'ampoule dans un récipient de mélange de 2 litres balayé à l'argon qui lui est relié; on injecte dans le MMA $2,64 \text{ cm}^3$ d'une solution de $2,64 \text{ cm}^3$ d'acrylate d'éthyle, $2,64 \text{ cm}^3$ de glycol dimercapto acétate de 0,1610 g de 2,2'-azo-bis(isobutyronitrile) (Vazo[®] 64) à travers un bouchon à serum et un robinet d'arrêt en PTFE. On introduit ensuite le complément à 520 cm^3 de MMA dans le récipient de mélange et on mélange ce MMA avec les autres ingrédients au moyen d'un rotor revêtu de PTFE entraîné magnétiquement de manière à produire une
10 solution de 99,75 moles % de MMA, 0,25 mole % de EA, 0,17 mole % (par rapport au monomère) de GDMA et 0,01 mole % (par rapport au monomère) de Vazo[®] 64. Les 30 cm^3 restants de monomère MMA sont conservés pour analyse des impuretés organiques et métalliques. Par chromatographie en phase
15 gazeuse, on détermine qu'il n'y a pas de biacétyle détectable dans le MMA (limite de détection, 2 ppm). Par spectroscopie d'absorption atomique, le MMA ne contient pas de chrome détectable (limite de détection 10 parties par milliard) et contient 30 parties par milliard de fer (limite de détection
20 20 parties par milliard).

On décharge la moitié du mélange par pression d'argon à travers un filtre "Millipore" à pores de 0,2 micron et par un tube en FEP (copolymère de tétrafluoroéthylène et d'hexafluoropropylène) dans un tube en acier inoxydable
30 revêtu de chrome nettoyé avec soin ayant un diamètre intérieur de 28,7 mm fermé au fond par un piston en acier inoxydable muni d'un joint annulaire torique en PTFE et au sommet par un bouchon de PTFE. Après remplissage du tube, on enlève le bouchon de PTFE et on le remplace immédiatement
35 par un piston muni d'un joint de PTFE. La deuxième moitié du mélange de monomères est déchargée d'une manière similaire dans un tube en acier inoxydable revêtu d'or fermé par des pistons revêtus d'or. Le tube revêtu d'or fermé est placé dans un congélateur à -20°C .

D. Polymérisation

Le tube revêtu de chrome est placé dans une enveloppe de transfert de chaleur et le contenu est mis sous pression à $24,3 \text{ kg/cm}^2$ par un cylindre pneumatique agissant sur le piston supérieur. Un fluide de transfert de chaleur à base de silicone est refoulé dans l'enveloppe conformément au programme suivant :

	Temps écoulé	Température	Vitesse de chauffage	Conversion dilator-métrique
10	0-16 h	60°C	0	53,4%
	16-17	70	0	70%
	17-18,5	70-130	40°C/h	-
	18,5-19,5	130	0	-
	19,5-20	130-100	environ -60°C/h	-
15	20-20,5	100	-	100,2%

A ce moment, on relâche la pression et on laisse refroidir encore le système.

On enlève le jonc de polymère du tube à polymérisation, on prélève de petits échantillons pour analyse et on place le jonc dans un sac en polyéthylène sans manipulation et on l'enveloppe avec une feuille d'aluminium.

Le contenu du tube revêtu d'or est polymérisé de la même manière. Les propriétés des polymères sont indiquées dans le Tableau I.

25. E. Extrusion

On utilise l'équipement d'extrusion décrit ici avec référence à la figure 2, avec une température de filage de 215°C et une vitesse linéaire de 36,6 m/min. L'âme de la fibre optique est formée du jonc de polymère fabriqué dans la partie D du présent exemple qui est extrudé par la technique d'extrusion au piston à vitesse constante. Le polymère de gaine, qui est extrudé avec une boudineuse à vis, est un copolymère de 20% en poids de méthacrylate de méthyle et de 80% en poids de

35

$$\text{CF}_3 \text{ CF}_2 (\text{CF}_2 \text{ CF}_2)_p \text{ CH}_2 \text{ CH}_2 \text{ O} - \overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}} - \overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}} = \text{CH}_2$$

(p va de 1 à 8, une proportion d'environ 90% en poids correspondant à des valeurs de p de 2 et 3) ayant une viscosité inhérente de 0,50 (mesurée sur une solution à 0,5% (en 40 poids/volume) dans du 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroéthane

à 20°C) et un indice de fluidité à l'état fondu de 6 à 230°C (mesuré conformément à la norme ASTM D-2116-66 avec un orifice de 2,095 mm et un poids de 2160 g). La température du cylindre de la boudineuse à vis qu'on utilise est comprise entre 227°C près de la trémie et 247°C à l'extrémité de sortie du cylindre.

La préforme formée dans le tube revêtu d'or est utilisée de manière similaire pour former une fibre optique.

10 Les résultats sont donnés dans le Tableau I.

TABLEAU I

Revêtement du type à polymérisation		Chrome	Or
Propriétés du polymère			
	Viscosité inhérente, dl/g	0,432	0,438
15	Monomère résiduel, % en poids	1,05	0,96
	Taux d'étirage machine	5,20	5,33
Propriétés de la fibre			
	Diamètre, microns	401 ± 10	396 ± 13
	Epaisseur de la gaine, microns	16	16
20	Atténuation) $656 \text{ nm cm}^{-1} \times 10^3$	0,71	0,73
	Atténuation) dB/km	307	316
	Ténacité*, ruptures	2	-

* Nombre de ruptures de fibre dans dix groupes de dix spires normales sur un mandrin en acier de 2,38 mm de diamètre.

EXEMPLE 2 :

On répète l'exemple 1 dans un tube à polymérisation revêtu de chrome, avec les différences suivantes. La concentration du comonomère EA est de 0,5 mole %. Durant la polymérisation, dans l'exemple 2B, on maintient la température à 60°C pendant 15,75 heures et dans l'exemple 2A la température finale utilisée est de 120°C. Durant le filage de fibres, dans l'exemple 2A, la température de filage est de 225°C et dans l'exemple 2B de 220°C. Des résultats concernant les propriétés sont indiqués dans le Tableau II.

TABLEAU II

Exemple	2A	2B
Propriétés du polymère		
Monomère résiduel, % en poids	1,2; 1,3	1,1
5 Taux d'étirage machine	5,61	5,39
Propriétés de la fibre		
Diamètre, microns	386	394
Epaisseur de la gaine, microns	16	16
Atténuation	0,83	0,78- 0,92
10 656 nm } $\text{cm}^{-1} \times 10^3$		
Atténuation	360	337-401
	dB/km	

EXEMPLE 3 :

On répète l'exemple 1 dans un récipient à polymé-
 15 risation revêtu de chrome, mais avec les différences suivan-
 tes, en utilisant une quantité variable de comonomère EA
 dans trois essais comme indiqué dans le Tableau III. Durant
 le filage de fibres, la température de filage est de 214°C
 dans les exemples 3A et 3C et de 215°C dans l'exemple 3B.
 Des résultats concernant les propriétés sont indiqués dans
 20 le Tableau III.

TABLEAU III

Exemple	3A	3B	3C
Concentration de EA, moles %	0	0,25	0,5
Propriétés du polymère			
25 Viscosité inhérente, dl/g	-	0,432	-
Monomère résiduel, % en poids	0,7- 1,05	1,05	0,9- 1,0
Taux d'étirage machine	5,61	5,20	5,76
Propriétés de la fibre			
30 Diamètre, microns	386	401±10	381
Epaisseur de la gaine, microns	16	16	16
Atténuation) 656 nm	0,73	0,71-0,73	0,63-0,71
Atténuation) } $\text{cm}^{-1} \times 10^3$			
Atténuation) } dB/km	316	307-316	274-307
Ténacité, ruptures	0	2	0

35 EXEMPLE 4 :

On répète l'exemple 1 dans un récipient à polymé-
 risation revêtu de chrome, mais avec les différences sui-
 vantes. On fait varier la concentration du comonomère acry-
 late d'éthyle comme indiqué dans le Tableau IV. On utilise
 40 divers agents de transfert de chaîne, comme indiqué dans le

tableau. Durant le filage des fibres, la température de filage est de 215°C dans les exemples 4A et 4C et de 214°C dans l'exemple 4B.

TABLEAU IV

5 Exemple	4A	4B	4C
Variables de polymérisation			
Concentration de EA, moles %	0,25	0,5	0,25
Agent de transfert de chaîne, identité	GDMA(1)	DMDEE(2)	C ₄ SH(3)
10 Concentration, moles % (par rapport au monomère)	0,17	0,17	0,21
Propriétés du polymère			
Viscosité inhérente, dl/g	-	0,430	0,431
Monomère résiduel, % en poids	0,7-1,05	1,61	1,29
15 Taux d'étirage machine	5,20		
Propriétés de la fibre			
Diamètre, microns	401±10		
Épaisseur de la gaine, microns	16		
Atténuation) cm ⁻¹ ×10 ³	0,71-0,73	0,80-0,89	0,78-0,79
20) 656 nm			
Atténuation) db/km	307-316	348-385	340-344
Ténacité, ruptures	2	1	0
(1) glycol dimercapto acétate			
(2) 2,2'-dimercapto diéthyl éther			
25 (3) n-butyl mercaptan			

Exemple 5 et exemple comparatif A

On répète l'exemple 1 dans un récipient tenant la pression revêtu de chrome, mais avec les différences suivantes : on fait varier la quantité de comonomère A et le type et la quantité d'agent de transfert de chaîne et on fait varier les joints d'étanchéité sur les pistons de fermeture du tube à polymérisation; et surtout, on fait varier la température finale pour montrer l'effet de cette variable. Ces variables et les propriétés sont résumées dans le Tableau V.

Exemple

TABLEAU V

5A

5B

5C

5D

Exemple
compa-
ratif A

Variables de polymérisation

Concentration de EA, moles %	0,5	0,5	0,25	0,5	0,5
Agent de transfert de chaîne, identité	GDMA	GDMA	GDMA	GDMA	C ₄ SH
conc., moles % (par rapport au monomère)	0,17	0,17	0,17	0,17	0,225
Matière d'étanchéité	caoutchouc EPR	PTFE	PTFE	PTFE	caoutchouc EPR
Température finale, °C	120	130	135	140	105
Propriétés du polymère			Bulles près de l'axe	Bulles près de l'axe	
Viscosité inhérente, dl/g	0,416	-	-	-	0,410
Monomère résiduel, % en poids	1,3	0,9-1,0	1,2-1,3	1,27	2,50
Température de filage, °C	214	214	215	215	219
Taux d'étirage machine	6,17	5,76	5,39	5,61	19,3
Propriétés de la fibre					
Diamètre, microns	368	381±15	394	386	208
Epaisseur de la gaine, microns	8	16	20	16	11
Atténuation)	cm ⁻¹ x 10 ³	0,92-0,97	0,63-0,71	0,77-0,79	0,79-0,83
Atténuation)	656 nm				
Atténuation)	dB/km	401-420	274-307	334-343	334-362
Ténacité, ruptures	0	0	0	0	505
					-

Dans l'exemple comparatif A, la température finale est seulement de 105°C et il reste 2,5% de MMA non polymérisé. Quand la température finale est encore plus basse, comme de 70°C, la quantité de monomère résiduel sera encore plus grande. A une température finale de 140°C, comme dans l'exemple 5D, il apparaît qu'une petite quantité de monomère est régénérée, ce qui entraîne la formation de quelques bulles dans le polymère.

Exemple 6 :

On répète l'exemple 1 dans un récipient à polymérisation revêtu de chrome, mais avec les différences suivantes : on fait varier l'agent de transfert de chaîne et les joints des pistons. Et, surtout, on porte la température de filage à 225°C dans l'exemple 6B, ce qui a pour résultat que la fibre présente un nombre un peu plus grand de ruptures; cette ténacité inférieure est associée à un plus bas degré d'orientation axiale de la chaîne moléculaire. Les résultats sont résumés dans le Tableau VI.

TABLEAU VI

Exemple	6A	6B
Variables de polymérisation		
20 Concentration de EA, moles %	1,5	1,5
Agent de transfert de chaîne, identité	DMDEE	GDMA
conc. molaire, % (par rapport au monomère)	0,17	0,17
25 Matière d'étanchéité	caoutchouc EPR	PTFE
Propriétés du polymère		
Viscosité inhérente, dl/g	0,435	0,425
Monomère résiduel, % en poids	1,3	1,00
Température de filage, °C	214	225
30 Taux d'étirage machine	5,76	5,76
Propriétés de la fibre		
Diamètre, microns	381	381
Epaisseur de la gaine, microns	16	16
Atténuation) $\text{cm}^{-1} \times 10^3$	0,85-0,86	0,92
35)656 nm		
Atténuation) dB/km	367-375	399
Ténacité, ruptures	0	10

Exemple 7 et exemple comparatif B

On répète deux fois l'exemple 1 dans un récipient à polymérisation revêtu de chrome, mais avec les différences suivantes. On n'utilise pas de comonomère, c'est-à-dire
5 que le monomère est entièrement du méthacrylate de méthyle. Dans les deux cas, la quantité de monomère résiduel est comprise entre 0,7 et 1,05% en poids. Les températures de filage sont de 214°C dans l'exemple 7 et de 216°C dans l'exemple comparatif B.

10 Dans l'exemple 7, la fibre optique a une atténuation à 656 nm de 316 dB/km ($0,73 \text{ cm}^{-1} \times 10^3$). Dans l'exemple comparatif B, la préforme de polymère est manipulée par plusieurs personnes, puis nettoyée aussi complètement que possible avant l'extrusion; la fibre optique a des atténuations
15 comprises entre 753 et 884 dB/km ($1,7 \text{ à } 1,9 \text{ cm}^{-1} \times 10^3$). Cela montre les précautions que l'on doit prendre pour éviter une contamination nuisible du polymère.

Exemple 8 et exemple comparatif C

On répète l'exemple 1 deux fois dans un récipient à polymérisation revêtu de chrome. Dans l'exemple 8, la
20 fibre optique produite a une atténuation de 319 dB/km à 656 nm.

Dans l'exemple comparatif C, du biacétyle est introduit délibérément dans la charge pour le récipient à polymérisation. L'analyse par chromatographie en phase gazeuse
25 indique que la teneur en biacétyle de la charge est de 9 ppm. Les fibres optiques produites à partir du polymère résultant ont une atténuation de 424 dB/km à 656 nm.

Exemple 9 :

On répète l'exemple 1 dans un récipient à polymérisation revêtu de chrome, mais en utilisant du méthacrylate
30 de méthyle deutéré à la place du MMA et on prépare une seule préforme. Le monomère utilisé est constitué de 99,88% de MMA- d_8 et de 0,113% de quantités approximativement égales d'acrylate de méthyle- d_3 et d'acrylate-2,2- d_2 de méthyle- d_3 .
35 Dans 260 cm^3 du monomère, on place 1,37 cm^3 d'une solution de 0,0803 g de Vazo[®] 64 et de 1,24 cm^3 de GDMA dans encore 1,50 cm^3 du MMA- d_8 . Cela donne une concentration de GDMA de 0,16 mole %, par rapport au monomère. Le programme de chauffage est le suivant :

	<u>Temps écoulé</u> <u>heures</u>	<u>Température</u> <u>°C</u>	<u>Vitesse de</u> <u>chauffage °C/h</u>	<u>Conversion</u> <u>dilatométrique %</u>
	0-15,75	60	0	99,2
	15,75-16	60-130	280	environ 99,2
5	16-17	130	0	
	17-17,5	130-100	-60	
	17,5-18	100	0	102,1

Le polymère deutéré obtenu a une viscosité inhérente de 0,426 dl/g et contient 1,17% en poids de monomère résiduel. Le polymère contient 239 μ g de proton par gramme de polymère, comme déterminé par résonance magnétique nucléaire à 60 MHz. La transmission maximale de lumière se produit à des longueurs d'onde de 690 et 790 nm, longueurs d'onde auxquelles l'atténuation de la lumière est de 225 dB/km.

REVENDEICATIONS

1. Un procédé perfectionné pour préparer une fibre optique constituée essentiellement de hauts polymères organiques, cette fibre étant constituée d'une âme et d'une
5 gaine, l'âme étant formée d'un premier polymère qui contient une proportion majeure de mailles de méthacrylate de méthyle, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

(1) (a) on mélange dans un système fermé des monomères vinyliques dont une proportion d'au moins 60 moles
10 % consiste en méthacrylate de méthyle, ces monomères contenant de 0 à 10 parties par million de biacétylène et de 0 à 500 parties par milliard d'ions de métaux de transition et étant sensiblement exempts de matière en particules, avec un initiateur de polymérisation radicalaire et un agent de transfert
15 de chaîne;

(b) on transfère ce mélange dans un système fermé à un récipient de polymérisation et on ferme ce récipient;

(2) on maintient le mélange sans surface libre de liquide dans le récipient sous une pression de 7 à
20 25 kg/cm², tout en, simultanément : maintenant la température du mélange au-dessous de 70°C environ jusqu'à ce que la conversion du polymère soit dilatométriquement complète à au moins 60%, élevant la température à une vitesse convenable pour atteindre une température de 90 à 100°C au moment où la conversion en polymère est dilatométriquement complète à au moins 95%,
25 et continuant à élever la température approximativement à la même vitesse jusqu'à une température comprise entre 115 et 140°C, maintenant la température dans cet intervalle pendant au moins une demi-heure et refroidissant pour former une préforme
30 solide du premier polymère;

(3) (a) on transfère cette préforme solide du premier polymère au cylindre d'une boudineuse à piston prévue pour la recevoir;

(b) on fait avancer cette préforme solide
35 dans le cylindre avec un piston de manière à l'introduire dans une zone chauffée, de façon que cette préforme soit ramollie seulement à son extrémité antérieure, et on extrude l'âme de la fibre, et

(c) on applique sur l'âme un deuxième
40 polymère qui est sensiblement amorphe et qui a un indice de

réfraction inférieur à celui du premier polymère, de manière à former la gaine de la fibre.

2. Un procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que dans l'étape (1)(a) le méthacrylate de méthyle
5 a été purifié par contact avec de l'oxyde d'aluminium suivi d'une distillation.

3. Un procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que dans l'étape (1) (a) tous les monomères vinyliques ont été purifiés par contact avec de l'oxyde d'aluminium
10 suivi d'une distillation.

4. Un procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que dans l'étape (1)(a) l'initiateur de polymérisation est un initiateur azoïque.

5. Un procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'initiateur azoïque est utilisé à raison de
15 0,001 à 0,05 mole %, par rapport au monomère total.

6. Un procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que dans l'étape (1) (a) l'agent de transfert de chaîne a deux groupes mercapto.

7. Un procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'agent de transfert de chaîne est utilisé à raison de 0,1 à 0,5 mole % par rapport au monomère total.

8. Un procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que dans l'étape (1)(a) les monomères vinyliques
25 comprennent au moins 90 moles % de méthacrylate de méthyle.

9. Un procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que les monomères vinyliques comprennent au moins 95 moles % de méthacrylate de méthyle et de 0 à 5 moles % d'un comonomère choisi parmi l'acrylate de méthyle, l'acrylate
30 d'éthyle et le méthacrylate d'éthyle.

10. Un procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que dans l'étape (1)(a) les monomères vinyliques comprennent des monomères vinyliques deutérés.

11. Un procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que les monomères vinyliques deutérés comprennent du méthacrylate de méthyle-d₈.

12. Un procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que dans l'étape (1) (b) durant le transfert du mélange au récipient à polymérisation, toutes particules
40 solides ayant des grosseurs supérieures à l'intervalle de 0,2

à $1/\mu$ sont éliminées.

13. Un procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que les particules solides sont éliminées par filtration à travers un filtre dont la grosseur des pores est comprise entre 0,2 et $1/\mu$.

14. Un procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que dans l'étape (1)(b), la surface intérieure du récipient à polymérisation est revêtue d'un métal inerte.

15. Un procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que la cavité du récipient à polymérisation est cylindrique.

16. Un procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que le diamètre de la cavité cylindrique est compris entre 25 et 30 mm.

17. Un procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que dans l'étape (2) la température finale est comprise entre 125 et 135°C.

18. Un procédé selon la revendication 17, caractérisé en ce que la température finale est maintenue dans l'intervalle indiqué pendant au moins une heure.

19. Un procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que dans l'étape (3) (b) on fait avancer le piston à une vitesse constante.

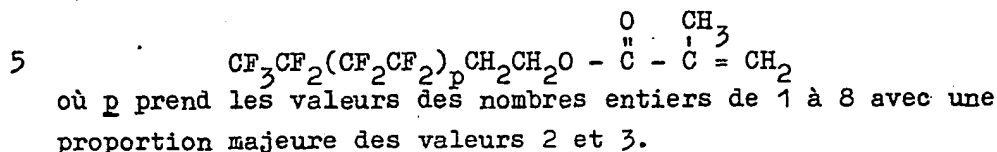
20. Un procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que dans l'étape (3) (c) le deuxième polymère a un indice de réfraction inférieur d'au moins 1% à celui du premier polymère.

21. Un procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que dans l'étape (3) (c) le deuxième polymère est appliqué par revêtement à partir d'une solution.

22. Un procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que dans l'étape (3) (c) le deuxième polymère est appliqué par coextrusion.

23. Un procédé selon la revendication 22, caractérisé en ce que le deuxième polymère est un copolymère de $X(\text{CF}_2)_n(\text{CH}_2)_m\text{OC} - \text{C} = \text{CH}_2$, où X est F, H ou Cl; Y est CH_3 ou H; m est un nombre 0 à 6; et n est un nombre entier de 2 à 10, avec au moins un des esters de méthyle ou d'éthyle des acides acrylique ou méthacrylique.

24. Un procédé selon la revendication 22, caractérisé en ce que le deuxième polymère est un copolymère de méthacrylate de méthyle et de



25. Un procédé selon la revendication 21, caractérisé en ce que dans l'étape (3)(c) l'âme est étirée avant
10 l'application du deuxième polymère sur l'âme.

26. Un procédé selon la revendication 22, caractérisé en ce que dans l'étape (3) (c), après la coextrusion, la fibre est étirée.

27. Un procédé perfectionné pour préparer une
15 fibre constituée essentiellement de hauts polymères organiques linéaires, cette fibre étant constituée d'une âme et d'une gaine, l'âme étant formée d'un premier polymère qui contient une proportion majeure de mailles de méthacrylate de méthyle, qui comprend les étapes selon lesquelles

20 (1) (a) on mélange dans un système fermé des monomères vinyliques qui ont été purifiés par contact avec de l'oxyde d'aluminium suivi d'une distillation, dont une proportion d'au moins 95 moles % consiste en méthacrylate de méthyle, ces monomères contenant de 0 à 10 parties par million de
25 biacétylène et de 0 à 500 parties par milliard d'ions de métaux de transition et étant sensiblement exempts de matière solide en particules, avec un initiateur de polymérisation azoïque dans une proportion de 0,001 à 0,05 mole % par rapport au monomère total et un agent de transfert de chaîne qui comporte
30 deux groupes mercapto dans une proportion de 0,1 à 0,5 mole % par rapport au monomère total;

(b) on transfère ce mélange dans un système fermé à travers un filtre dont la grosseur des pores est comprise entre 0,2 et 1/4 à un récipient à polymérisation qui comporte
35 une cavité cylindrique dont le diamètre est compris entre 25 et 30 mm et qui est revêtu d'un métal inerte et on ferme ce récipient;

(2) on maintient ce mélange sans surface libre de liquide dans le récipient sous une pression de 7 à 25 kg/cm² tout en, simultanément : maintenant la température du mélange au-dessous de 70°C environ jusqu'à ce que la conversion en polymère soit dilatométriquement complète à au moins 60%,
 5 élevant la température à une vitesse convenable pour atteindre une température de 90 à 100°C au moment où la conversion en polymère est dilatométriquement complète à au moins 95 et continuant à élever la température approximativement à la même
 10 vitesse jusqu'à une température comprise entre 125 et 135°C, maintenant la température dans cet intervalle pendant au moins une heure et refroidissant pour former une préforme solide du premier polymère;

(3) (a) on transfère la préforme solide du
 15 premier polymère au cylindre d'une boudineuse à vis prévue pour la recevoir;

(b) on fait avancer cette préforme solide dans le cylindre à une vitesse constante avec un piston de manière à l'introduire dans une zone chauffée, de façon que
 20 cette préforme soit ramollie seulement à son extrémité antérieure, et on extrude l'âme de la fibre, et

(c) on co-extrude un copolymère de méthacrylate de méthyle et de

25
$$\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_p\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}=\text{CH}_2$$

 où p prend les valeurs des nombres entiers de 1 à 8 avec une proportion majeure des valeurs 2 et 3, de manière à former la gaine de la fibre, et on étire la fibre coextrudée.

28. Un procédé de préparation d'un polymère com-
 30 prenant une proportion majeure de mailles de méthacrylate de méthyle, selon lequel on combine des monomères vinyliques dont une proportion d'au moins 60 moles % consiste en méthacrylate de méthyle avec un initiateur de polymérisation radicalaire et un agent de transfert de chaîne, caractérisé en ce
 35 qu'on maintient ce mélange sans surface libre de liquide sous une pression de 7 à 25 kg/cm² tout en, simultanément : maintenant la température du mélange au-dessous de 70°C environ jusqu'à ce que la conversion en polymère soit dilatométriquement complète à au moins 60%, élevant la température à une vitesse
 40 convenable pour atteindre une température de 90 à 200°C au

moment où la conversion en polymère est dilatométriquement
complète à au moins 95% et continuant à élever la température
approximativement à la même vitesse jusqu'à une température
comprise entre 115 et 140°C, maintenant la température dans
5 cet intervalle pendant au moins une heure et refroidissant.

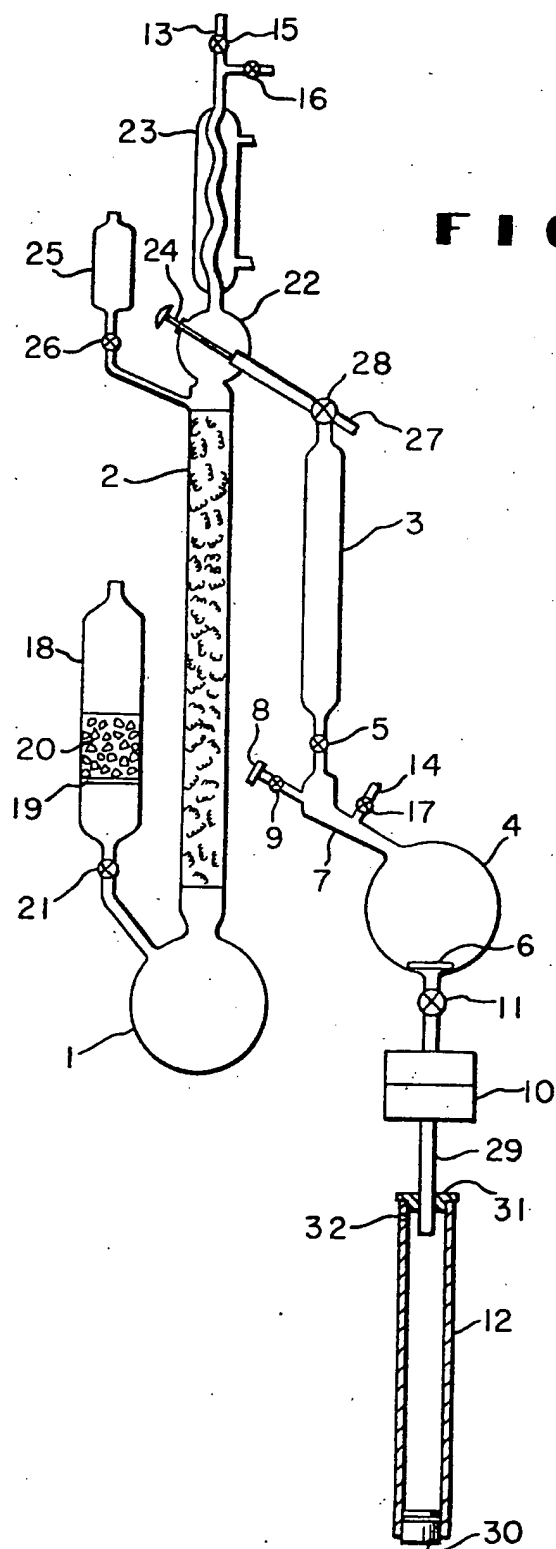
FIG. 1

FIG. 2